©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd bei der Gegenwart von organischen Säuren, sowie Rohrzucker.

Von Dr. **J. M. Eder.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Jänner 1880.)

Alle bekannten Methoden zur Bestimmung von Eisenoxydul neben Eisenoxyd sind theils unausführbar, theils sehr mangelhaft, sobald organische Substanzen zugegen sind. Titrirungen mit Hypermanganat und mit Zinnchlorür sind nicht ausführbar, weil etwa vorhandene organische Säuren in Mitleidenschaft gezogen werden; Bariumcarbonat fällt bei der Gegenwart von Citronensäure, Weinsäure etc. kein Eisenoxyd und eben so verhält es sich mit anderen ähnlichen Methoden. Die Rose'sche Methode (Fällung mit Natriumgoldchlorid) führt wohl in vielen Fällen zum Ziele, wenn sie auch langwierig ist; in dem speciellen Falle der Anwesenheit von Oxalsäure gibt sie viel zu hohe Resultate. Meine Bestrebungen, eine bessere Methode zur Bestimmung kleiner Mengen von Ferrodsalzen neben Ferridsalzen zu finden, führten mich zu dem unten beschriebenen Verfahren.

Bei meiner Bestimmungsmethode ging ich von der Beobachtung aus, dass Kalium-Ferrooxalat in wenigen Augenblicken aus Silbernitratlösungen alles Silber metallisch ausfällt und umgekehrt eine Lösung des Kalium-Ferrooxalates durch überschüssiges Silbernitrat vollständig zu dem Ferridsalze oxydirt wird, unter gleichzeitiger Ausscheidung von metallischem Silber. Den Verlauf dieses Processes studirte ich in Gemeinschaft mit Herrn Leopold Mayer, von welchem auch ein Theil der unten mitgetheilten Beleg-Analysen herrührt.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Wird ein von freier Mineralsäure durch Neutralisation ziemlich befreites,[1] unorganisches oder organisches Eisenoxydulsalz mit überschüssigem neutralen Kaliumoxalat versetzt, so geht es in Kalium-Ferrooxalat über, welches ein sehr energisches Reductionsmittel ist. Dieses Ferrosalz zersetzt sich mit überschüssigem Silbernitrat oder Silberoxalat glatt nach der Gleichung

$$2FeO + Ag_2O = Fe_2O_3 + 2Ag.$$

Es entspricht demnach Ein Atom Silber Einem Molekül Eisenoxydul, oder

a) 1 Grm. Ag = 0·6666 FeO oder = 0·5185 Fe (als Oxydul vorhanden),

b) 1 Grm. AgCl = 0·5017 FeO oder = 0·3902 Fe (als Oxydul vorhanden).

Dem ausgeschiedenen metallischen Silber sind Silberoxalat oder sonstige unlösliche Silberverbindungen beigemengt, von welchen es durch den Zusatz von überschüssigem Ammoniak befreit werden kann; dieses löst die fremden Silberverbindungen auf und lässt das Metall (eventuell mit Eisenoxyd verunreinigt) zurück. Durch die alkalische Reaction wird ausserdem noch die Reaction zwischen Eisenoxydul und dem Silbersalz in den letzten Spuren mit Sicherheit zu Ende geführt. In dem eisenhältigen gewaschenen Silberniederschlag kann das Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure mit Leichtigkeit bestimmt werden.

Mitunter kommt es vor (z. B. bei der Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure), dass das metallische Silber sich nicht gut absetzt und durch das Filter geht; beim Versuche, den Niederschlag auszuwaschen, geht dann eine tintenartige Flüssigkeit durch die Poren des Filters. In diesem Falle ist es unmöglich, die Bestimmung durchzuführen, wenn nicht der folgende Kunstgriff angewendet wird. Zu der schon mit Ammoniak versetzten

[1] Bei der Anwesenheit von viel freier Säure, selbst Essigsäure oder Oxalsäure, scheidet sich aus dem Kalium Ferrooxalat ein Niederschlag von Ferrooxalat aus; dieses wirkt nicht mehr so stark reducirend, wie das Doppelsalz und man läuft Gefahr, dass die Reaction unvollständig verläuft. Eine alkalische Reaction soll vermieden werden; wenn sie auch nicht viel schadet, so ist sie doch störend, weil sich (vor dem Zusatz von Silbernitrat) Eisenoxydul abscheiden kann.

Flüssigkeit wird etwas Chlorammoniumlösung hinzugefügt, wodurch sich das reducirte Silber zusammenballt und leicht auf dem Filter gesammelt und gewaschen werden kann, wenn man dem Waschwasser etwas Chlorammonium und Ammoniak zusetzt.

Enthält die zu untersuchende Eisenlösung eine hinlängliche Menge von Weinsäure, so scheidet die successive mit Kaliumoxalat, Silbernitrat und Ammoniak versetzte Lösung reines metallisches Silber aus, welchem nur minimale, kaum wägbare Spuren von Eisenoxyd beigemengt sind. In diesem Falle braucht man den Niederschlag bloss abzufiltriren und das gewaschene Silber direct als Metall zu wägen, ohne es zuvor in Chlorsilber überzuführen.

Durch diese Modification gestaltet sich die Methode bedeutend einfacher. Die zu analysirende, nicht stark sauere Lösung wird mit reichlich überschüssigem, neutralem Kaliumoxalat, ferner mit Silbernitratlösung versetzt und einige Minuten sich selbst überlassen; dann wird eine hinlängliche Menge Weinsäure (um die Fällung des Eisenoxydes durch Ammoniak zu verhindern) und schliesslich überschüssiges Ammoniak hinzugefügt. Etwas Salmiak befördert das Zusammenballen des feinzertheilten Niederschlages, welcher (wie oben beschrieben) mit salmiak- und ammonhältigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Menge des metallischen Silbers berechnet man die Menge des Eisenoxyduls; zur völligen Sicherheit kann das metallische Silber durch Lösen in Salpetersäure und Fällen mit Salzsäure in Chlorsilber übergeführt und als solches gewogen werden.

Ich erwähne ausdrücklich, dass die mit Silbernitrat vermischte Lösung von organischen Eisenverbindungen im starken Lichte zerlegt wird. Trotzdem ist die beschriebene Methode nicht lichtscheu. Die photochemische Zersetzung des Silberoxalates, welches Salz sich hauptsächlich bildet, ist im zerstreuten Tageslicht sehr gering, ebenso die der ammoniakalischen Silberverbindungen. Viele der unten angeführten Analysen wurden ohne besondere Vorsichtsmassregeln am Tageslicht vorgenommen, ohne dass andere Resultate erhalten wurden, als bei dem Arbeiten bei Lichtausschluss. Immerhin soll man sich vor hellem Lichte in Acht nehmen und auch bei der Filtration das Licht durch Überkleben des Trichters mit schwarzem Papier und Bedecken desselben schwächen.

©Akademie d. Wissenschaften Wien; download unter www.biologiezentrum.at

Die Methode ist auch bei der Anwesenheit von Chloriden durchführbar. Wenn diese zugegen sind geschieht die Reduction des Silbersalzes (Chlorsilbers) erst nach dem Zusatze von Ammoniak vollständig; es ist in diesem Falle besser, so viel Silbernitrat zuzusetzen, dass sich ein reichlicher Überschuss davon vorfindet.

Nur bei sehr genauen Analysen mag die Vornahme der Operation in einer Kohlensäure-Atmosphäre nöthig sein. Wir finden diese Vorsicht für überflüssig, wenn man nach dem Versetzen der Eisenoxydullösung mit Kaliumoxalat sofort Silbernitrat zusetzt, damit das Kalium-Ferrooxalat an der Luft sich nicht oxydiren kann. Die Wechselwirkung zwischen dem Kalium-Ferrooxalat und dem Silbernitrat geht so rasch vor sich, dass der Sauerstoff der Luft inzwischen keine Oxydation bewirkt.[1]

Es ist bemerkenswerth, dass auch eine Lösung von Ferrosulfat nach dem Versetzen mit Silbernitrat und Ätzammoniak eine gleichwerthige Menge von Silber fällt, welche nach dem Abfiltriren und Umwandeln in Chlorsilber nach der obigen Gleichung eine Berechnung des Eisenoxyduls gestattet. Jedoch scheint diese Reaction weniger glatt und nicht so vollständig zu verlaufen, als wenn Kaliumoxalat zugegen war und dadurch Kalium-Ferrooxalat gebildet wurde.

Die Grenzen der Anwendbarkeit dieser Methode liegen darin, dass die den zu untersuchenden Eisenverbindungen beigemengten organischen Substanzen weder für sich, noch mit Ammoniak aus Silbersalzen in der Kälte metallisches Silber reduciren dürfen, wenn die Resultate der Analyse genau sein sollen.

Die hier mitgetheilten Analysen zeigen die Genauigkeit der Methode, sobald das Eisenoxydul neben Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Rohrzucker oder Gemengen dieser Substanzen vorhanden ist, gleichgiltig ob Eisenoxyd oder Chloride zugegen sind oder nicht.

I. Ferrosalz bei Gegenwart von Oxalsäure:

a) Eisen 0·1560 Grm.; Chlorsilber 0·3982 Grm.; gefunden 0·1553 Grm. Eisen. — Verlust 0·0007 Grm.

[1] Es ist selbstverständlich, dass die Auflösung des metallischen Eisen- oder Eisendoppelsalzes zu den Beleganalysen in einer Kohlensäure-Atmosphäre vorgenommen wurde. Bei der Fällung etc. wurde an freier Luft gearbeitet.

b) Eisen 0·1134 Grm.; Chlorsilber 0·2875 Grm.; gefunden 0·1122 Grm. Eisen. — Verlust 0·0012 Grm.

II. Ferrosalz mit dem 5- bis 6fachen Eisenchlorid vermischt bei Gegenwart von Oxalsäure:

Eisen 0·0946 Grm.; Chlorsilber 0·2375 Grm.; gefunden 0·0927 Grm. Eisen. — Verlust 0·0019 Grm.

III. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure:

a) Ferroammoniumsulfat (Eisendoppelsalz) 0·4566 entsprechend 0·0652 Eisen; Silber 0·1230; gefunden 0·0637 Eisen. — Verlust 0·0015.

b) Eisen 0·1346; Silber 0·2584; gefunden 0·1340 Eisen. — Verlust 0·0006.

IV. Ferrosalz bei Gegenwart von Citronensäure:

Eisen 0·1606; Chlorsilber 0·4102; gefunden 0·1601 Eisen. — Verlust 0·0005.

V. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäuren und Citronensäure:

Eisendoppelsalz 0·4576 entsprechend 0·0653 Eisen; Silber 0·1236; gefunden 0·0641 Eisen. — Verlust 0·0012.

VI. Ferrosalz bei Gegenwart von Weinsäure, Citronensäure und Rohrzucker:

Eisendoppelsalz 0·4659 entsprechend 0·0665 Eisen; Silber 0·1290; gefunden 0·0668 Eisen. Das in Chlorsilber übergeführte Silber wog 0·1705, welches 0·0664 Eisen entspricht. — Verlust 0·0001.

Aus diesen Daten geht hervor, dass die beschriebene Methode befriedigende und genaue Resultate gibt.

Die Versuche, das erwähnte Princip auf die Bestimmung von Uranoxydul neben Uranoxyd anzuwenden, führten vorläufig zu negativen Resultaten.

Die Arbeiten wurden im chemischen Laboratorium des Herrn Professor Dr. J. J. Pohl an der k. k. technischen Hochschule ausgeführt.

Wien, Jänner 1880.